

PAT-NO: JP359076801A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59076801 A

TITLE: PRODUCTION OF SINTERED HARD ALLOY  
FOR DECORATION

PUBN-DATE: May 2, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORITA, YOSHIO

KASAI, MASAMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEIKO EPSON CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57186503

APPL-DATE: October 23, 1982

INT-CL (IPC): B22F005/00, B22F003/24 , C22C001/05

US-CL-CURRENT: 419/28

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a sintered hard alloy for decoration having excellent appearance by binding sintered hard alloy particles consisting essentially of carbide and nitride of specific transition metals and WC and a compd. of the same kind as said metal having a different color, and subjecting the sintered body to grinding and etching.

CONSTITUTION: One or &ge;2 kinds of particles having about 0.3&sim;3mm&phiv;

composed of a sintered hard alloy consisting essentially of carbide and nitride of 4a, 5a group transition metals of periodic table and WC or the compd. thereof are used, and the above-described compd. having a different color tone is added to said particles. Both particles are bound by a metallic binder component and are sintered. The sintered body is subjected to grinding, lapping, and electrolytic or chemical etching. The compd. used of a silver white color is TiC, ZrC, HfC, VC, WC, etc. and the compd. of a golden color is NbC, TaC, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, etc.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—76801

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 22 F 5/00  
3/24  
C 22 C 1/05

識別記号

庁内整理番号  
6441—4K  
6441—4K  
6441—4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月2日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 装飾用超硬合金の製造方法

⑯ 発明者 笠井昌巳

諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

⑰ 特 願 昭57—186503

⑱ 出 願 昭57(1982)10月23日

⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

⑳ 発 明 者 森田喜夫

諏訪市大和3丁目3番5号株式  
会社諏訪精工舎内

東京都中央区銀座4丁目3番4  
号

㉑ 代 理 人 弁理士 最上務

明 細 書

1 発明の名称

装飾用超硬合金の製造方法

2 特許請求の範囲

周期律表の4aおよび5a族の遷移金属の炭化物および窒化物、並びに炭化タングステン(以下化合物と略す)又は、前述の化合物を主成分とした超硬合金からなる粒子を1種又は2種以上用いそこにその粒子と色調の異なる前述の化合物と金属バインダー成分を添加して焼結した後、研削やラッピングを行い、その後電解又は化学的な腐食を行うことを特徴とする装飾用超硬合金の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、従来になく外観をつくり出すことにより付加価値を高めた装飾用超硬合金の製造方法に関するものである。

一般に、装飾用合金に要求される主な性質としては、表面光沢が良好で長い間、その外観が保たれ、又使用環境によって腐食、変色が生じず、さらに色調に特徴があり材料自体に装飾的価値があることが求められている。

従来使用されている装飾用合金には、W系やTaC系の超硬合金、Ni合金、Co合金系の硬質合金、18K、14K、10K合金等の金合金、さらにはステンレス鋼や黄銅への各種メッキ品等があり、これらの合金は、ネックレス、イヤリング、指輪、ブレスレット、ウォッチケース、ライター等の装身具類に広く用いられている。しかし、装飾的な要求が多様化するにつれ、可能ならば上記の材料では出せない新しいイメージを演出できる様な新しい装飾合金が要求されてきている。

本発明は、この課題を解決するもので従来単一色の超硬しかなかったものをバイカラーあるいはトリカラーした超硬合金に関するものである。その具体的内容は、下記の通りである。

本発明は周期律表の4aおよび5a族の遷移金

属の炭化物および窒化物、並びに炭化タングステン（以下化合物と略す）、又は前述の化合物を主成分とした超硬合金からなる $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒子を1種又は2種以上用い、そこにその粒子と色調の異なる合金系の前述の化合物と金属バインダー成分を添加して焼結して、さらに研削やラッピングを行い、その後電解又は化学的な腐食を行うことを特徴とする裝飾用超硬合金の製造方法により従来にならぬ外観の裝飾超硬合金をつくらうとするものである。本発明は、炭化物又は窒化物あるいはそれらを主成分として製造した超硬合金により約 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒子に、それとは色調の異なる系の炭化物又は窒化物の粉末とバインダーとなる金属成分を混合して焼結し、さらに、粒子層とマトリックス層となる超硬合金層のコントラストをはっきりさせるためにエッチングを行うことを特徴としている。超硬合金において、色調の異なる粒子を混合し焼結した場合、通常の研削肌や、ポリッシング上りの鏡面においては、色相の違いが明確には出にくく、よりコントラストをつけた方が

裝飾的効果が増大してくる。このエッチング処理を加えることにより、たとえば銀白色と黄金色が入り混った新しい概念の超硬を容易に形成することができるようになった。

本発明で述べる周期律表の4aおよび5a族の遷移金属の炭化物および窒化物及び炭化タングステンのうち、銀白色系の化合物は $\text{TiO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{HfO}$ 、 $\text{VO}$ 、 $\text{WO}$ 等であり、黄金色系の化合物は $\text{NbO}$ 、 $\text{TaO}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $\text{VN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{TaN}$ 等である。

以下に、本発明による合金を実施例により説明する。

#### 実施例 1

原料粉末として、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の $\text{TaO}$ 粒子を平均粒径 $1.3 \mu\text{m}$ の $\text{WO}$ 粉末と平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の、バインダー金属を第1表に示す最終成分組成を持つように混合し、真空雰囲気中で $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ で1時間焼結し、さらに $1350^\circ\text{C}$  500気圧で熱間静水圧プレスを行うことにより本発明合金を製造した。この合金について、ダイヤモンド研削盤に

よる荒研削及びラップ盤によるラップ仕上げを行った。この後、この合金を下記のエッチング液中に $90^\circ\text{C}$ で10分浸漬したところ、 $\text{WO}$ 部分が黒色に着色し、 $\text{TaO}$ 粒の部分も酸化されより黄金のイメージに近づくため、黒地に金色粒が分散された超硬合金を形成できた。

#### エッチング液

$\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})_6$	3 g
$\text{KOH}$	10 g
$\text{H}_2\text{O}$	100 ml

この様にして作成した合金を、ISO（国際標準化機構）規格に則した人工汗（ $\text{pH}=4.7$ ）を腐食液として使用し、温度 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ に保持した前記人工汗中に鏡面研磨した試片の下半分を24時間浸漬し、前記研磨面にくもりが発生するかどうかを観察する耐食試験を行ったところ特に着色等の問題は生じなかった。さらに上記合金を用いてウオッチ用の胴を製作し、カバーガラス、裏ぶた等を組み込んだ後、コンタート上へ落下した場合にも、1.0mの高さまで割れ等の問題を生ぜず実用

上の問題はなかった。本合金は、耐食性、耐衝撃性共に問題がなく、さらに硬度的にも $\text{Hv}=1300$ 以上を有するため、実用上の傷等が生じることは全くなかった。この様に、従来の超硬合金と同等の各種特性を有していながら、本合金は $\text{TaO}$ の黄金色の粒の周囲を $\text{WO-Co-Cr}$ 系の銀白色系の超硬合金がとりまく、新しいイメージの超硬合金をつくることができた。

#### 実施例 2

原料粉末として、平均粒径 $2.0 \mu\text{m}$ の $\text{WO}$ 粉末と $3.0 \mu\text{m}$ の8wt%  $\text{Ni}$ 、2wt%  $\text{Cr}$ により圧粉、焼結、熱間静水圧を実施例1と同様の条件で行いその合金を平均粒径 $2 \mu\text{m}$ に粉砕し、この粗粒に平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$ の $\text{TaO}$ と平均粒径 $3 \mu\text{m}$ の金属バインダーを第2表に示す最終成分組成を持つように混合し、実施例1と同様の条件で焼結を行うことにより、本発明合金を製造した。この合金を実施例1と同様の条件で研磨を行い、その後エッチングを行った。エッチング条件は、下記の成分の液中に $20^\circ\text{C}$ で10分間の処理を施した。

## エッチング液成分

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30 mL
NaOH	6 g
H <sub>2</sub> O	60 mL

この超硬合金を実施例1と同様の評価を行った。その結果、耐食性、耐衝撃性、硬度等特に問題はなかった。本合金は、従来の超硬合金と同等の各種特性を有しながら、やや黒色にエッチングされたWC系の銀白色超硬粒のまわりを梨地のTaC系の黄金色の超硬合金がとりまく、新しい色調の超硬合金をつくることができた。この合金を、ペンダントに用いたところ従来にない高級感のある新素材として用いることができた。

## 実施例3

原料粉末として、平均粒径0.3~3μmのTaC粒子、TiN粒子、HfN粒子を平均粒径1.5μmのTiC粉末と平均粒径1.8μmのTiN粉末と、平均粒径3.0μmの金属バインダーを実施例1と同様の工程で焼結し、超硬合金を作成した。この合金を実施例1と同様の条件で研磨を行い、下記の成分

平均粒径1.5μmのTiNとNbCとVOの粉末に、平均粒径3μmの金属バインダーを第4表に示す最終成分組成を持つように混合し、実施例1と同様の工程で焼結と下記の内容のエッチング処理を行うことにより、本発明合金を製造した。これも、実施例1~3と同様の特性を有し銀白色のWC粒子を黄金色系のTiN系超硬合金がとり囲む合金をつくることができた。

## エッチング液

NaCN	10 g
H <sub>2</sub> O	90 mL

## エッチング条件

温度	25℃
陽極	試料(エッチング用)
陰極	—
電圧	6 V
時間	7分

上述の様に、本発明による超硬合金は、裝飾用部品に要求される特性をすべて備えているのみならず、複色超硬合金として、従来にない外観のもの

のエッチング液中にて、下記の条件で処理を行った。

## エッチング液

ピクリン酸	2 g
NaOH	25 g
H <sub>2</sub> O	100 mL

## エッチング条件

温度	20℃
陽極	試料
陰極	白金
電圧	7 V
時間	1分

この超硬合金を実施例1と同様の評価を行った。その結果、耐食性、耐衝撃性、硬度等特に問題はなく、従来の超硬合金と同等の各種特性を有しながら、黄金色が微妙に異なるTaC、TiN、HfN粒子がTiC系の白色超硬の中に分散している新しい合金をつくることができた。

## 実施例4

原料粉末として、平均粒径1.0μmのWC粒子に

のをつくることができた。

第1表

成分	TaC	WC	Co	Cr
重量%	50	40	8	2

第2表

成分	WC系超硬粒	TaC	Ni	Cr
重量%	40	45	12	5

第3表

成分	TaC	TiN	HfN	TiC	TiN	Ni	Cr
重量%	8	8	8	41	15	17	3

第4表

成分	WC	TiN	NbC	VO	Ni	C	
重量%	35	40	7	3	13	2	

以上

出願人 株式会社 諏訪精工舎

代理人 弁理士 最上

